

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-325502

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/32
G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/031
G03F 7/033

(21)Application number : 08-142730

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1996

(72)Inventor : UEDA KOICHI
KAKIUCHI TADAHIRO

(54) DEVELOPING METHOD OF PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep a balance between a performance of an obtained cured body and a developing characteristic in a specific water developable photosensitive resin composition by using water and a nonionic surfactant as a developer for a specified water developing photosensitive resin composition.

SOLUTION: A hydrophilic crosslinking particle copolymer, a thermoplastic block copolymer, a photopolymerizable unsatd. monomer and a photopolymerization initiator are incorporated in the water developing photosensitive resin composition, and the water and the nonionic surfactant are incorporated in an aq. developer. The hydrophilic crosslinking particle copolymer is composed of 10-95mol.% aliphatic conjugated diene monomer and 0.1-30mol.% monomer, etc., containing a functional group such as carboxyl group and obtained by polymerizing 100mol.% monomer mixture totally. The thermoplastic block copolymer is composed of 1-40mol.% thermoplastic nonelastomeric block X having $\geq 20^{\circ}$ C glass transition temp. and 60-99mol.% elastomer Y having $\leq 10^{\circ}$ C glass transition temp.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-325502

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/32		G 0 3 F	7/32
	7/00	5 0 2		7/00
	7/004	5 0 4		7/004
	7/027	5 0 2		7/027
	7/031			7/031
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-142730

(22) 出願日 平成8年(1996)6月5日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 上田 浩一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 垣内 忠弘

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

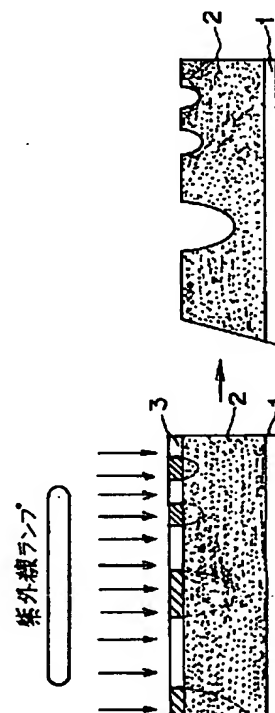
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物の現像方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の水現像性感光性樹脂組成物に関し、得られた硬化物の性能と現像特性とのバランスの保持。

【解決手段】 特定の感光性樹脂組成物の現像液として、水および非イオン界面活性剤を用いること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水現像性感光性樹脂組成物を画像態様で露光した後、未露光部分を水性現像液で現像除去する水現像性感光性樹脂組成物の現像方法において、該水現像性感光性樹脂組成物が

(A) ①脂肪族共役ジエン単量体10～95モル%、②カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基からなる群より選ばれる官能基を1種類以上有する単量体0.1～30モル%、③脂肪族共役ジエン単量体①を除く、2個以上の付加重合可能な基を有する単量体0.1～20モル%、および④その他の共重合可能な単量体0～70モル%からなり、但し①+②+③+④=100モル%である単量体混合物を重合することにより得られる親水性架橋粒子共重合体、

(B) 20℃以上のガラス転移点を有する熱可塑性非エラストマー状ブロックXを1～40モル%。および10℃以下のガラス転移点を有するエラストマーYを60～99モル%含有し、X-Y-X型、あるいはX-Y型の構造を有する熱可塑性ブロック共重合体、

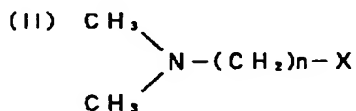
(C) 光重合性不飽和単量体、および

(D) 光重合開始剤を含有し、並びに該水性現像液が水および非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする水現像性感光性樹脂組成物の現像方法。

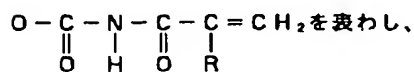
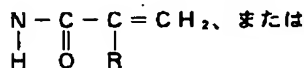
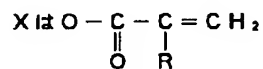
【請求項2】 塩基性窒素含有化合物(E)が水現像性感光性樹脂組成物あるいは水性現像液のいずれか一方、もしくは両者に配合されている請求項1記載の現像方法。

【請求項3】 塩基性窒素含有化合物(E)が式：

【化1】



【但し、 $n=1, 2$ または 3 、

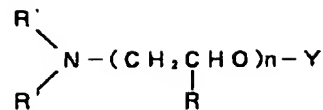


RはHまたは CH_3 である]

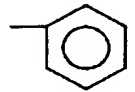
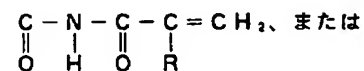
または

【化2】

(III)



【但し、YはH、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array}$ 、



を表し、

RはHまたは CH_3 、 n はR'が CH_3 の場合、

1～6、R'が C_2H_5 の場合、2～6である]

で表わされる請求項2記載の現像方法。

【請求項4】 水がドイツ硬度($1^\circ \text{d}=17.85 \text{ppm}/\text{CaCO}_3$) 20°以下である請求項1記載の現像方法。

【請求項5】 水がpH 5以上である請求項1記載の現像方法。

【請求項6】 水が電気伝導度 $1.5 \text{mS}/\text{cm}$ 未満である請求項1記載の現像方法。

【請求項7】 非イオン界面活性剤がHLB 8～18である請求項1記載の現像方法。

【請求項8】 非イオン界面活性剤の水性現像液中への添加量は0.01～15重量%である請求項1記載の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定の水現像性感光性樹脂組成物の現像方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 本明細書中において「印刷版」とは露光し現像した後のレリーフを有する版材を意味し、「樹脂板」とは露光・現像前のいわゆる生板を意味する。

【0003】 フレキシ印刷用印刷版の製法における感光性樹脂板は好ましくは、扱いの容易性、労働者の健康、安全性および環境汚染の観点から紫外線に露光された後、所望のレリーフを得るためには有機溶剤よりも水で現像し得ることが好ましい。一方、感光性樹脂板から得られるレリーフ印刷版でフレキシ印刷する場合に使用されるインクは、水性インクやアルコール性インクが一般的である。従って、露光現像後得られたレリーフは、前記インクの溶剤に対して化学的に耐性を有することが要求される。更に、それらの印刷版の特性として、印刷前後で変化のないことが望まれている。

【0004】 このような特性を満足するものとして、本発明者等は既に(i) 3次元架橋ポリマー、(ii) 組成中に共役ジエンユニットを有する共重合体、(iii) 塩基性窒素含有化合物、(iv) 光重合性単量体および(v) 光重合開始剤を基本として含有する感光性樹脂組成物を提案し、特許を得た(特公平5-6178号公報)。この感光性樹脂組

成物は、優れた特性を発揮し、印刷業界において高い評価を受けている。

【0005】前記特許の感光性樹脂組成物は図1に示すごとく基材1上に感光性樹脂層2として層を形成した後、ネガフィルム3を介して露光する。露光後、上記特許の特徴である水を用いて現像することにより、レリーフ画像が形成される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記特公平5-6178号公報記載の感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性樹脂フレキシ版のゴム弾性、耐刷性の向上を図るべく鋭意検討を進めてきたが、目的に適合するフレキシ版の版性能を得ようとする水現像性画像の再現性や画像品質が低下する問題点があった。本発明ではこれらの不具合点を改良することに存する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、現像液の検討を行い、水を主体として、そこに非イオン界面活性剤を配合することにより、上記欠点、すなわち画像再現性、画像品質および水現像性を改善するとともに、フレキシ版の弾性や耐印刷性および機械的強度などを保持した現像方法が得られることを見出し、本発明を成すに至った。すなわち、本発明は水現像性感光性樹脂組成物を画像態様で露光した後、未露光部分を水性現像液で現像除去する水現像性感光性樹脂組成物の現像方法において、該水現像性感光性樹脂組成物が

(A)①脂肪族共役ジエン単量体10~95モル%、②カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基からなる群より選ばれる官能基を1種類以上有する単量体0.1~30モル%、③脂肪族共役ジエン単量体①を除く、2個以上の付加重合可能な基を有する単量体0.1~20モル%、および④その他の共重合可能な単量体0~70モル%からなり、但し①+②+③+④=100モル%である単量体混合物を重合することにより得られる親水性架橋粒子共重合体、

(B)20℃以上のガラス転移点を有する熱可塑性非エラストマー状ブロックXを1~40モル%。および10℃以下のガラス転移点を有するエラストマーYを60~99モル%含有し、X-Y-X型、あるいはX-Y型の構造を有する熱可塑性ブロック共重合体、

(C)光重合性不飽和単量体、および

(D)光重合開始剤を含有し、並びに該水性現像液が水および非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする水現像性感光性樹脂組成物の現像方法に存する。

【0008】親水性架橋粒子共重合体(A)を構成する単量体①は、脂肪族共役ジエン単量体であり、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、クロロプレン等が挙げられる。脂肪族共役ジエン単量体は、好ましくは炭素数4~6、より好ましくは4~5を有する。「共役ジエン単量体」とは、 $-C=C-C=$

$C-$ 結合を有する単量体であって、二重結合を2個有しているものの、通常の場合では、二重結合が1個であるように働く単量体である。後述する2個以上の付加重合可能な基を有する単量体③は、重合時に全ての付加重合可能な基が重合反応に寄与するので、単量体①とは相違する。

【0009】単量体①の架橋粒子共重合体(A)における含有量は、10~95モル%であって、好ましくは30~90モル%である。①成分の含有量が10モル%未満では、光硬化した後の組成物重合体の強度が低い。また、95モル%より多いと、感光性樹脂組成物の水現像性が劣る。

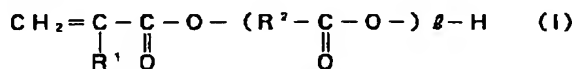
【0010】共重合体(A)を構成する単量体②は、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基からなる群より選ばれる官能基を1種類以上有する単量体である。

【0011】カルボキシル基含有単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸等の不飽和モノカルボン酸類；(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ポリカルボン酸(無水物)類；前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシル基含有エステル類；前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシル基含有ニトリル類；前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシル基含有アミド類が挙げられる。

【0012】更に、下記一般式(I)で表される単量体：

【0013】

【化3】



【0014】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数3~20のアルキレン基、好ましくは3~10のアルキレン基(例えばプロピレン基、ブチレン基等)を表し、 l は1~20、好ましくは1~10の整数を表す)を用いてもよい。

【0015】一般式(I)で表される化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができる： $CH_2=CHCOO-C_3H_6COOH$ 、 $CH_2=CHCOO-C_4H_8COOH$ 、 $CH_2=CHCOO-C_5H_{10}COOH$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_3H_6COO)_2-H$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_4H_8COO)_2-H$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_5H_{10}COO)_2-H$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_5H_{10}COO)_3-H$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_5H_{10}COO)_4-H$ 、 $CH_2=CHCOO-(C_5H_{10}COO)_5-H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-C_3H_6COOH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-C_4H_8COOH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-C_5H_{10}COOH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-(C_3H_6COO)_2-H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-(C_4H_8COO)_2-H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-(C_5H_{10}COO)_2-H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO-(C_5H_{10}COO)_3-H$

H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_4-\text{H}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_5-\text{H}$.

【0016】水酸基含有単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(ポリアルキレングリコール単位数は例えば2~12)等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド等の水酸基含有不飽和アミド類；(メタ)アリールアルコール等の不飽和アルコール類等を挙げることができる。

【0017】これらの水酸基含有単量体の内、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0018】スルホン酸基含有単量体としては、ビニルスルホン酸基、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等を挙げることができる。

【0019】リン酸基含有単量体としては、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート等を挙げることができる。

【0020】上記単量体②は、目的に応じて、単独または2種類以上混合して用いてもよい。単量体②成分の架橋粒子共重合体における含有量は、0.1~30モル%、好ましくは0.5~20モル%である。②成分の含有量が0.1モル%より少ないと得られる感光性樹脂組成物の水現像性が乏しくなり、30モル%より多いと得られる組成物が硬く脆くなり、いずれも好ましくない。

【0021】共重合体(A)を構成する単量体③は、上記脂肪族共役ジエン単量体①以外の2個以上の付加重可能な基を有する単量体である。この単量体の存在により、共重合体に3次元架橋が起こる。そのようなものの具体例としては、ポリオール(メタ)アクリル酸とのエステル、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能重合性単量体は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0022】単量体③成分の含有量は、0.1~20モル%で、好ましくは0.5~10モル%である。③成分の含有量が0.1モル%未満では組成物の水現像性が劣る。また、20モル%より多いと粒子状重合体と光重合性単量体との相溶性が悪く、加工性が悪化する。また光硬化した後の組成物重合体の強度低下が著しい。

【0023】共重合体(A)を構成する単量体④成分は、上記単量体①~③以外であって、かつ1個の付加重可能な基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。具体例としては、スチレン； α -メチルスチレン；ビニルトルエン；アクリロニトリル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの不飽和(モノ)カルボン酸類；(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ポリカルボン酸(無水物)類；前記不飽和ポリカルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノプロピルエステル、モノヘキシルエステル、モノオクチルエステル、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル類；前記不飽和ポリカルボン酸のモノニトリル等の遊離カルボキシル基含有ニトリル類、フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボキシル基含有ニトリル類、フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸とアリールアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル類等を挙げることができる。

【0024】共重合体(A)は、ラジカル開始剤を用いた乳化重合法あるいは懸濁重合法により粒子状共重合体として製造され得る。粒子の大きさ、粒子サイズの均一性の面から、乳化重合法を用いることが望ましい。各単量体やラジカル開始剤などの重合薬剤は、反応開始時に全量添加してもよく、反応開始後に任意に分けて添加してもよい。重合は、0~80℃において酸素を除去した反応器中で行われるが、反応途中で温度や攪拌などの操作条件を任意に変更してもよい。重合方式は連続式、回分式のいずれでもよい。

【0025】ラジカル開始剤としては、ベンゾインペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、パラメンタンハイドロペルオキシド、ラウロイルペルオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルで代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムで代表される無機化合物、有機化合物-硫酸鉄の組み合わせで代表されるレドックス系触媒等が用いられる。

【0026】熱可塑性ブロック状共重合体(B)は、主としてハードセグメントおよびソフトセグメントからな

り、ハードセグメントが20℃以上のガラス転移点を有する熱可塑性非エラストマー状共重合体ブロックであり、ソフトセグメントが10℃以下のガラス転移点を有するエラストマー状重合体からなるブロック状共重合体であることを特徴とする。

【0027】ブロック状共重合体を構成するハードセグメントは、20℃以上のガラス転移点を有する熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックであることを特徴とする。該重合体ブロックを主として構成する単量体成分の好ましい例として、ビニル芳香族化合物が挙げられる。具体的には、スチレン、*l*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。ブロック状共重合体を構成するハードセグメントは、必要に応じ、上述のガラス転移点領域の範囲内で上記ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物やその他の共重合可能な単量体成分との共重合を行うことによっても得ることができる。

【0028】また、ブロック状共重合体を構成するソフトセグメントは、10℃以下のガラス転移点を有するエラストマー状重合体ブロックであることを特徴とする。該重合体ブロックを主として構成する単量体成分の好ましい例として、共役ジエン化合物が挙げられる。具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレン等が挙げられるが、工業的に利用可能で、また物性の優れた重合体ブロックを得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。ブロック状共重合体を構成するソフトセグメントは、必要に応じ、上述のガラス転移点領域の範囲内で、上記共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物やその他共重合可能な単量体成分との共重合を行うことによっても得られる。

【0029】光重合性不飽和単量体(C)としては、エチレン系不飽和モノマーが用いられる。光重合性エチレン系不飽和モノマーは、印刷版に対してより高い耐水性を付与するものである。そのようなモノマーとしては、エチレン系不飽和基を有する化合物が挙げられ、好ましくは多官能性モノマーを含む。尚、本発明の樹脂系において多官能性モノマーの使用は印刷版に耐水性を付与するが、樹脂板の水に対する現像性を妨げない。モノマーとしては、例えばコア/シェル3次元化架橋ポリマー粒子の合成の際に用いた前記のモノマー、樹脂系と相溶性の良好な多官能性モノマー(例えば下記の実例中のもの、あるいは米国特許第3,801,328号に記載のもの)を用

いてもよい。

【0030】モノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸エステル(例えば*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジ(メタ)アクリレート、ジアリルイタコネート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールポリプロピレングリコールトリ(メタ)アクリレート、1,4-ベンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等)、不飽和アミド(例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、*N*-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、*N*-(ヒドロキシメチル)メタクリルアミド、*N*-(β -ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(β -ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、*N,N*-ビス(β -ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N,N*-ビス(β -ヒドロキシエチル)メタクリルアミド等)、ジビニルエステル(例えばジビニルアジペート、ジビニルフタレート等)、アクリル化またはメタクリル化ウレタン(これらは、例えばヒドロキシアリルアクリレートまたはヒドロキシアリルメタクリレートとイソシアネート化合物から誘導される)、ジアクリルまたはジメタクリルエステル、または芳香族化合物とポリアルコール(例えばビスフェノールまたはノラック化合物とから誘導されるジエポキシポリエーテル)、更にポリエステルモノ/ジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルモノ/ジ(メタ)アクリレート等も挙げられる。これらの化合物の1種またはそれ以上が用いられ、一般に水溶性或は水分散性のモノマーが好ましい。

【0031】光重合性開始剤(D)の例としては、ベンゾインエーテル類(例えばベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル)、ベンゾフェノン類(例えば、ベンゾフェノン、メチル-*o*-ベンゾインベ

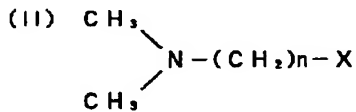
ンゾエート、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン)、キサントン類(例えば、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン)、アセトフェノン(例えばアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン)、ベンジル、2-エチルアントラキノン、メチルベンゾイルホルメート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオンフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピル-イソプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。これらは単独または組み合わせて使用してもよい。

【0032】本発明に用いる感光性樹脂組成物は上記成分(A)~(D)の成分を含むことにより形成されるが、通常はこの成分に加えて塩基性窒素含有化合物(E)が配合される。この化合物(E)は水現像性をさらに向上させる。また塩基性窒素含有化合物(E)は上述のごとく感光性樹脂組成物中に配合してもよいが、後述する水性現像液中に配合してもよい。また両者に配合してもよい。

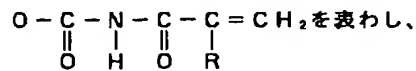
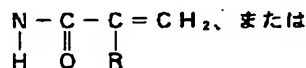
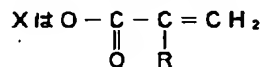
【0033】塩基性窒素原子含有化合物(E)は、好ましくは第三級塩基性窒素原子とビニル基を含む化合物である。一般に、窒素原子含有化合物は以下の式：

【0034】

【化4】



〔但し、 $n=1$ 、2または3、

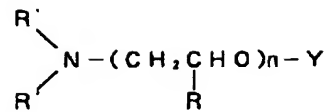


RはHまたは CH_3 である]

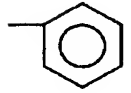
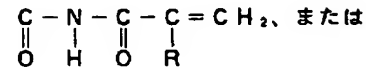
【0035】

【化5】

(III)



〔但し、YはH、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array}$ 、



を表し、

RはHまたは CH_3 、 n はR'が CH_3 の場合、

1~6、R'が C_2H_5 の場合、2~6である]

【0036】で表され得る。好ましい化合物は、式(II)においてYがHである場合を除く、上記式(II)または(III)で表される化合物である。そのような化合物の内、好適なものの例としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル-N'-(メタ)アクリロイルカーバメイト、N,N-ジエチルアミノエトキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N-ジエチルアミノエトキシエタノールも好適に用いられる。これらは混合物として用いてもよい。他の光重合性ではないアミン化合物、例えば2-N-モルホリエタノールおよび2-ピペリジノエタノールを上記化合物(II)(III)と組み合わせて用いてもよいし、沸点が50℃以上のモノアミン、ジアミン、トリアミン化合物も用いられる。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物には、また必要により常套の添加剤、例えば溶媒なしの全感光性樹脂組成物の重量基準で、0.001%~2.0%の熱付加重合禁止剤を含有させることができる。適当な禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*t*-ブチルヒドロキノン、カテコール、*p*-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、*p*-メトキシフェノール、第3級ブチルピロカテコール、ピロガロール、 β -ナフトール、2,6-ジ第3級ブチル-*p*-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、英国特許第1,453,681号に記載のニトロソ二量体禁止剤、および米国特許第4,168,981号に開示のビス(置換アミノ)サルファイドが挙げられる。その他の有用な禁止剤としては、*p*-トルキノン、クロラニルおよびチアジン染料、例えば、チオニンプルーG(CI 52025)、メチレンンプルーB(CI 52015)およびトルイジンンプルー(CI 52040)が挙げられる。そのような組成物は禁止剤を除去することなしに光重合させることができる。好ましい禁止剤は、2,6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノールおよび*p*-メトキ

シフェノールである。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物には更に、酸素およびオゾン等による重合阻害を防ぐために、適当量の周知の相溶性の良い酸化防止剤および／またはオゾン化防止剤を混入させることによって改善することができる。本発明に有用な酸化防止剤としては、アルキル化フェノール(例えば、2,6-ジ第3級ブチル-p-クレゾール)、アルキル化ビスフェノール(例えば、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール))、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-4-ヒドロキシ-3,5-ジ第3級ブチルアニリン-4,6-ビス(n-オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン、重合トリメチルジヒドロキノンおよびジラウリルチオジプロピオネートが挙げられる。本発明に有用なオゾン化防止剤としては、微晶質ワックスおよびパラフィンワックス、ジブチルチオ尿素、1,1,3,3-テトラメチル-2-チオ尿素、「アンチオゾナント」AFD(ナフトン社製品)、ノルボルネン、(例えばジ-5-ノルボルネン-2-メチルアジペート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルマレアート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルテレフタレート)、「オゾンプロテクター」80(ラインホルド・ケミカル社製)、N-フェニル-2-ナフチルアミン、不飽和植物油(例えば、なたね油、あまに油、サフラワー油)、重合体および樹脂(例えば、エチレン/ビニルアセテート共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化エチレン/メタクリル酸共重合体、ポリウレタン、ポリペンタジエン、ポリブタジエン、フルフラール誘導樹脂、エチレン/プロピレン/ジエンゴム、ロジンのジエチレングリコールエステルおよび α -メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体)が挙げられる。

【0039】所望により、この感光性樹脂組成物にはまた、感光性樹脂物質の露光に使用される波長において本質的に透明な、そして活性線放射を散乱させない非温和性重合体状または非重合体状有機または無機充填剤または補強剤、例えばポリスチレン、内部三次元化微小樹脂粒子(マイクロジェル)、有機親和性シリカ、ベントナイト、シリカ、粉末ガラス、コロイドカーボン並びに種々のタイプの染料および顔料を含有させることができる。そのような物質は弾性体状組成物の所望の性質によって種々の量で使用される。充填剤は弾性体層の強度の改善、タック(粘着性)の減少およびさらに着色剤として有用である。

【0040】この感光性樹脂層にはまた所望により相溶性の良い可塑剤を使用して、結合剤のガラス転移点を低下させ、そして選択的現象を容易ならしめることが必要である。使用し得る一般的可塑剤の中には、マレイン酸エステル(例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシル、マレイン酸

ジアリル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸-モノ-2-エチルヘキシル)、フマル酸エステル(例えば、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸-ジ-s-ブチル、フマル酸-ジ-2-エチルヘキシル)、イタコン酸エステル(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸-ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル)、リン酸エステル(例えば、リン酸トリブチル、リン酸-トリ-2-エチルヘキシル)、脂肪族二塩基酸エステル(例えばアジピン酸ジブチル、アジピン酸-ジ-n-ヘキシル、アジピン酸-ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸-ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸-ジ-2-エチルヘキシル)が挙げられる。

【0041】本発明の感光性樹脂組成物は、架橋粒子共重合体(A)と熱可塑性ブロック共重合体(B)を前混練した後、塩基性窒素原子含有化合物(E)、光重合性不飽和単量体(C)、光重合開始剤(D)の混合物を順次加えて、混練することによって得られる。

【0042】(A)~(E)の各成分の配合比率は、架橋粒子共重合体(A)が10~90重量%、好ましくは25~80重量%、熱可塑性ブロック共重合体(B)が10~80重量%、好ましくは15~70重量%、塩基性窒素原子含有化合物(E)が1~30重量%、好ましくは2~20重量%、光重合性不飽和単量体(C)が1~60重量%、好ましくは3~40重量%、光重合開始剤(D)が0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0043】架橋粒子共重合体(A)が上記10重量%より少ない場合には、満足のいく水系現像液での現像性が得られない。また、90重量%を越えると、感光性樹脂は成膜性が悪く画像形成後の皮膜強度に悪影響を及ぼす。熱可塑性ブロック共重合体(B)が10重量%より少ない場合には、画像形成後の皮膜強度が弱くなり、80重量%を越えると、水現像性および水現像後得られた印刷版材の画像品質に悪影響を及ぼす。塩基性窒素原子含有化合物(E)が1重量%より少ない場合には、水現像性が劣り、30重量%を越えると、版材の耐水性が悪くなる。光重合性不飽和単量体(C)が1重量%より少ない場合には、生成物は十分に硬化せず、60重量%を越えると、固形版としての品質形成に悪影響を及ぼす。光重合開始剤(D)が0.01重量%より少ないと、十分な感光性が得られず、10重量%を越えると、水現像後得られた印刷版材の画像品質に悪影響を及ぼす。本発明の感光性樹脂組成物の調製は特に限定されず、例えば上記各成分(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を均一混合して得られる。

【0044】混練は通常、加温下で、例えばロール試験機、加圧ニーダー、インターミキサー等を用いて、成分(A)~(E)及びその他の添加剤を加え、25~90分間混練することによって本発明の目的とする感光性樹脂組成物

を得る。

【0045】本願発明では上記水現像性感光性樹脂組成物をネガフィルムを介して露光し、露光部分を硬化し、未露光部分を現像液で現像する。勿論、上記樹脂組成物は適当な基材上に層をなして形成されている。基材の例としては、プラスチック板、プラスチックシート、金属板および金属シートが挙げられる。

【0046】本発明では上記露光した感光性樹脂組成物を、水性現像液で現像する際に、その水性現像液は水および非イオン性界面活性剤を含有する。

【0047】上記現像液に用いる水はドイツ硬度($1^\circ \text{d} = 17.85 \text{ppm} / \text{CaCO}_3$)が 20° 以下、好ましくは 10° 以下が好ましい。水のドイツ硬度が 20° 以上の硬水を用いた場合、水中に含有する多価金属イオン(2価以上の金属イオン)と感光性樹脂組成物の成分である親水性架橋粒子の官能基がイオン架橋を起こし、親水性架橋樹脂粒子層が水に分散できなくなるために、現像不良を起こす。上述のような、ドイツ硬度 20° を越えるものを用いる場合、イオン交換、硬水軟化剤、軟水装置等を使用して軟水化する必要がある。硬水軟化剤としてはエチレンアミン四酢酸ソーダ、ニトリロ三酢酸ソーダ、クエン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダなどが挙げられる。水はまたpH 5以上、好ましくはpH 7~9が好ましい。水のpHが5未満であると、親水性架橋樹脂粒子の官能基とアルカリ化合物との中和が困難になり、現像不良が起こる。水はまた好ましくは電気伝導度 $1.5 \text{mS} / \text{cm}$ 未満、好ましくは $1 \text{mS} / \text{cm}$ 以下を有する。水の電気伝導度が $1.5 \text{mS} / \text{cm}$ を越えると、水分子の親水性架橋粒子層への浸透性が水中に含まれる他のイオンの存在により、低くなり現像不良が起こる。

【0048】非イオン性界面活性剤は、酸及びアルカリにより化学物質として影響を受けないこと、耐硬水性が大きいことから使用される。本発明に用いる非イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル等のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー類；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール類；ポリオキシエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレングリコールモノオレート、ポリオキシエチレン

グリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレングリコールジオレート、ポリオキシエチレングリコールラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコールモノパルミテート、等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類；ポリオキシソルビタンモノラウレート、ポリオキシソルビタンモノパルミテート、ポリオキシソルビタンモノステアレート、ポリオキシソルビタントリステアレート、ポリオキシソルビタントリオレート等のポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレート、等の多価アルコール脂肪酸部分エステル類；ポリグリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンヒマシ油及びポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；ラウリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、等のジエタノールアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン等と脂肪酸の縮合生成物である脂肪酸アルカノールアミド類；脂肪酸アミドへの酸化エチレン付加重合、又は、脂肪酸アミドへのポリエチレングリコールの脱水縮合によって得られるポリオキシエチレン脂肪酸アミド類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミン類；アルキルアミンオキサイド類；を挙げることができる。

【0049】本発明に用いる非イオン界面活性剤の内、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、または窒素もしくは硫黄を含む非イオン界面活性剤を除いたもののHLB(親水性-親油性バランス)の範囲は8~18、好ましくは10~14である。この範囲外の界面活性剤は、画像品質を悪くすることがある。HLBはグリビンが提唱した3つの式から求めることができる。

【0050】(1)多価アルコール脂肪酸エステルの場合

$$\text{HLB} = 20(1 - S/A)$$

(式中、Sはエステルのケン化価、Aは脂肪酸の中和価である。)

(2)多価アルコールエステル誘導体の場合

$$\text{HLB} = (E + P) / 5$$

(式中、Eはオキシエチレン含有量(%)を示し、Pは多価アルコール含有量(%)を示す。)

(3)親水基がオキシエチレン基のみを含む場合

$$\text{HLB} = E / 5$$

(式中、Eはオキシエチレン含有量(%)を示す。)

【0051】非イオン界面活性剤の水への添加量は0.01~15重量%、好ましくは0.01~10重量%である。0.01重量%より少ないと、非イオン界面活性剤の添加の効果はなく、15重量%を越えても添加できるが、添加量の増加

に対する効果の増加が期待できない。

【0052】本発明で用いる水性現像液は上記のごとく水と非イオン界面活性剤とから基本的になる。現像液は全体としてpHが6～11であるのが望ましい。これは作業者の安全取扱上の観点からである。現像液の電気伝導度は1.5mS/cm以下である。電気伝導度は1.5mS/cmを越えると、現像不良の原因となる。

【0053】上記現像液中には、非イオン界面活性剤のほかに、他の界面活性剤、たとえば陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤などを添加してもよい。勿論これらの界面活性剤の添加は少量であって、上記水性現像液の性能を劣下するものであってはならない。

【0054】陰イオン界面活性剤としては、ラウリン酸ソーダ、ミリスチン酸ソーダ、パルミチン酸ソーダ、ステアリン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、等の脂肪族カルボン酸塩類；アビエチン酸ソーダ、ロジン酸ソーダ、等の樹脂石鹸類；N-アシル-N-メチルグリシンソーダ、N-アシル-N-メチル-β-アラニンソーダ、N-アシルグルタミン酸ソーダ等のN-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩；ラウリル硫酸ソーダ、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等の1級および2級のアルキル硫酸塩類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン等の1級および2級のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類；ラウリルベンゼンスルホン酸ソーダ、ステアリルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類；プロピルナフタレンスルホン酸ソーダ、ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類；ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテルスルホン酸ソーダ等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸類；硫酸化ひまし油、硫酸化牛油等の硫酸化油類；硫酸化オレイン酸ブチル、等の硫酸化脂肪酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、に代表されるアルキルスルホコハク酸塩類；ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、α-オレフィンスルホン酸塩類、ヒドロキシルアルカンスルホン酸塩類；N-メチル-N-アルキルタウリン塩類；N-アルキルスルホコハク酸モノアミド塩類；脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類；ラウリルアルコールリン酸モノエステルジソーダ塩、ラウリルアルコールリン酸ジエステルソーダ塩、等のアルキルフォスフェートの塩類；ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸モノエステルジソーダ塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ジエステルソーダ塩等のポリオキシエチレンアルキルフォスフェートの塩類；ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類；メラミンスルホン酸塩ホルマリン重縮合物等のスチレン-無水マレイン酸共重合体部分ケン化物の塩類；オレフィ

ン-無水マレイン酸共重合体部分ケン化物の塩類；

【0055】-SO₃N基含有炭素原子数11以下の炭素化合物としてはベンゼンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホン酸ソーダ、トルエンスルホン酸ソーダ、キシレンスルホン酸ソーダ、メシチレンスルホン酸ソーダ、スチレンスルホン酸ソーダ、クロロベンゼンスルホン酸ソーダ、ニトロベンゼンスルホン酸ソーダ、アセトアミドベンゼンスルホン酸ソーダ、フェノール-2,4-ジスルホン酸ジソーダ、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸ソーダ、ナフトールスルホン酸ソーダ、ピリジンスルホン酸ソーダ、メチルスルホン酸ソーダ、エチルスルホン酸ソーダ、プロパンスルホン酸ソーダ、ブタンスルホン酸ソーダ、ペンタンスルホン酸ソーダ、ヘキサンスルホン酸ソーダ、ヘプタンスルホン酸ソーダ、オクタンスルホン酸ソーダ、シクロヘキサンスルホン酸ソーダ、2-プロモエタンスルホン酸ソーダ、2-メチルプロパン-1-スルホン酸ソーダ等のスルホン酸塩；アルキル硫酸エステルの塩類；が挙げられる。なお具体例として主にナトリウム塩を挙げたが、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩なども可能で特にこれらに限定されるものではない。

【0056】陽イオン界面活性剤としてはモノステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、トリステアリルアンモニウムクロライド等の1級および2級および3級アミン塩；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；N-セチルピリジニウムクロライド、N-ステアリルピリジニウムクロライド等のアルキルピリジニウム塩；N,N-ジアルキルモルホリニウム塩類；ポリエチレンポリアミンの脂肪族アミド塩類；アミノエチルエタノールアミンとステアリン酸とのアミドの尿素化合物の酢酸塩類；2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムクロライドベンザルコニウム塩；塩化ベンゼトニウム；等が挙げられる。なお具体例として主にクロライドを挙げたが、プロマイド、アルキルサルフェート、アセテートなども可能で特にこれらに限定されるものではない。

【0057】両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ソーダ等のアミノ酸型両性界面活性剤類；ラウリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボキシベタイン型両性界面活性剤類；ステアリルジメチルスルホエチレンアンモニウムエチレンアンモニウムベタイン等のスルホベタイン型両性界面活性剤類；イミダゾリニウムベタイン型両性界面活性剤類；レシチン等が挙げられる。

【0058】上記水性現像剤には前述のごとく、塩基性窒素原子含有化合物(E)を配合してもよい。そのようなものの例としては前述のものが挙げられるがその他に、

アンモニアのほか、第一級～第三級のアミノ基を1つ以上有する有機化合物からなる。

【0059】前記第一級～第三級のアミノ基を1つ以上有する有機化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の第一級アミン；ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン等の第二級アミン；並びに第三級アミンとして、トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ジエチルプロピルアミン、メチルジプロピルアミン、エチルジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、メチルジブチルアミン、メチルエチルブチルアミン、ジエチルブチルアミン、エチルジブチルアミン、メチルプロピルブチルアミン、エチルプロピルブチルアミン、ジプロピルブチルアミン、プロピルジブチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン類、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等のアルキルアルカノール第三級アミン類、トリエタノールアミン、ジエタノールプロパノールアミン、エタノールジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等のトリアルカノールアミン類、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N-ジエチルアミノエトキシエタノール、N,N-ジメチルアミノエトキシプロパノール、N,N-ジエチルアミノエトキシプロパノール等のN,N-ジアルキルアミノアルコキシアルカノール類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルアミノエトキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエトキシエチル(メタ)アクリレート等のN,N-

ジアルキルアミノアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド等の第三級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド類、N,N-ジメチルアミノエチル-N'-(メタ)アクリロイルカーバメート、N,N-ジエチルアミノエチル-N'-(メタ)アクリロイルカーバメート等の第三級アミノ基含有カーバメート類等を挙げることができる。これらのアミノ基含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0060】また前述のごとく現像液のpHをコントロールするために、他のアルカリ化合物、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、チオ硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、炭酸カルシウム、リン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸カリウム、ケイ酸ソーダ、重炭酸ソーダなどの無機塩化合物；酢酸ソーダ、クエン酸ソーダ、コハク酸ソーダ、フマル酸ソーダ、安息香酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、アクチル酸カルシウム、ナフテン酸カルシウムなどの有機酸の塩類を配合してもよい。

【0061】

【発明の効果】本発明の現像方法を用いることにより、特定の水現像性感光性樹脂組成物を用いた場合に、その現像性が大きく改善され、しかも他の性能、すなわちフレキソ印刷版として有用な性能のすべてが保持される。

【0062】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により限定されるものではない。感光性樹脂組成物の製造例、感光性樹脂版材の作成方法、感光性樹脂版材の版品質評価方法を下記に示した。

【0063】感光性樹脂組成物(a)の製造例

親水性架橋樹脂粒子の作製

下記成分を用い、内容積20リットルのオートクレーブ中、30℃で重合を行った。

成分	重量部
ブタジエン	69
メタクリル酸	9
ジビニルベンゼン	2
メチルメタクリレート	20
過硫酸カリウム	0.27
ドデシルメルカプタン	0.6
シアノエチル化ジエタノールアミン	0.15
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5
水酸化カリウム	0.11
水	250

重合は、上記成分のうち、メタクリル酸の仕込み量を6重量部およびジビニルベンゼンの仕込み量を1部とし、他の成分は全量仕込んで開始し、重合転化率が60%に達した時点で、メタクリル酸3重量部およびジビニルベンゼン1重量部を追加して、重合を継続した。単量体の合計組成(モル%)は、ブタジエン/メタクリル酸/ジビニルベンゼン/メチルメタクリレート=80/7/1/12であった。

【0064】その後、重合転化率が90%に達した時点で、全単量体100重量部当たり0.2重量部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して、重合を停止させた。次いで、加温下で水蒸気蒸留を行い、残留単量体を除去して、水性乳化分散液を得た。その平均粒径は、71nmであった。得られたラテックスを塩化カルシウムを用いて塩析し、水洗、乾燥を行うことにより、クラム状のカルボキシル基含有架橋粒子共重合体(A-1)を得た。

【0065】得られた親水性架橋樹脂粒子(A-1)100重量部に対して、スチレン-イソプレン-スチレン型熱可塑性ブロック共重合体(B)(ジエイエスアール・シェルエラストマー(株))43部、マレイン酸ハーフエステル変性イソプレン重合体(クラレ(株))20部を110℃に温度コントロールしたロール試験機にて、10分間混練した。その後、光重合性不飽和単量体(C)として、ラウリルメタクリレート30重量部及び1,6-ヘキサジオールジメタクリレート10重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート10重量部、光重合開始剤(E)として、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン1重量部、保存安定剤として、t-ブチルカテコール0.5重量部の混合物を徐々に前混練物に加えて、40分間混練し、感光性樹脂組成物(a)を得た。

【0066】感光性樹脂組成物(b)の製造例
親水性架橋樹脂粒子(A-1)100重量部に対して、スチレン-イソプレン-スチレン型熱可塑性ブロック共重合体(B)(ジエイエスアール・シェルエラストマー(株))43部を110℃に温度コントロールしたロール試験機にて、10分間混練した。その後、光重合性不飽和単量体(C)として、N-(2-ジメチルアミノプロピル)メタアクリルアミド20重量部、ラウリルメタクリレート30重量部及び1,6-ヘキサジオールジメタクリレート10重量部、1,6-

-ヘキサジオールジアクリレート10重量部、光重合開始剤(E)として、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン1重量部、保存安定剤として、t-ブチルカテコール0.5重量部の混合物を徐々に前混練物に加えて、40分間混練し、感光性樹脂組成物(b)を得た。

【0067】感光性樹脂組成物(c)の製造例

単量体成分として、ブタジエン/ ω -カルボキシジ(ペンタメチレンカルボキシ)オキシアクリレート/ジビニルベンゼン/スチレン=88/5/1/6のモル比で、乳化重合を行うことにより、親水性架橋樹脂粒子(A-2)を調製した点を除けば、製造例(b)と同一成分を用いて、同様の手順に従い、感光性樹脂組成物(c)を得た。

【0068】感光性樹脂組成物(d)の製造例

単量体成分として、ブタジエン/メタクリル酸/メチルメタクリレート=81/7/12のモル比で、乳化重合を行うことにより、親水性非架橋樹脂を調製した点を除けば、製造例(b)と同一成分を用いて、同様の手順に従い、感光性樹脂組成物(d)を得た。

【0069】感光性樹脂版材作成方法

得られた感光性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)と予め、クロロブレン系接着剤(商品名: HIBON 1920LT 日立化成(株))を5 μ の厚さに塗布したPETにはさみプレス機及びロール成型機により厚さ1.7mmの感光性樹脂版材を作製した。

【0070】実施例

上記により得られた感光性樹脂版材の接着剤が塗布されたPETの全面を、日本電子精機(株)の露光機JE-A2-SS型を用い、3mW/cm²の紫外線蛍光ランプで所定時間露光する(裏露光)。次に裏露光していない面のPETフィルムを剥がし、適当な画像を有するネガフィルムを真空の条件下で均一に密着させ、同じ露光機で10分間露光する(主露光)。その後、日本電子精機(株)の溶出機JW-A2-PD型により表1に示す各水系現像液中で、40℃でナイロンブラシによるブラッシングを行った後、80℃、10分間乾燥させ同じ露光機で5分間露光して(後露光)、画像形成を行った。その結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
感光性樹脂組成物	a	b	b	c	c	b	b	d	d	b
界面活性剤の種類	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル*1)	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル*1)	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー*2)	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル*1)	ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド*3)	—	ナリルナフレンスルホン酸ナトリウム*4)	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル*1)	ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド*3)	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル*5)
H L B	12	12	—	12	—	—	—	12	—	6
界面活性剤濃度 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	2.0	0.5	0.5	0.5
添加剤種	N,N-ジメチルアミノエタノール	—	—	—	—	CaCl ₂ 0.10%	—	—	—	—
ドイツ硬度 (°)	<1	<1	<1	<1	<1	50	<1	<1	<1	<1
電気伝導度(mS/cm)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	2.00	1.88	0.24	0.24	0.24
pH	9-10	6-7	6-7	6-7	9-10	6-7	6-7	6-7	9-10	6-7
水現像速度(mm/min)	0.30	0.32	0.30	0.31	0.33	0.15	0.17	0.01	0.01	0.20
画像品質										
網点残存性	A	A	A	A	A	B	B	C	C	B
残存最小細線(mm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.20	0.20	0.05
白抜き深度 φ=750 μ	190	203	189	209	224	151	165	143	151	173
(μ) φ=250 μ	49	50	59	51	68	36	31	24	26	35
85lpi網点深度60%(μ)	33	35	41	36	43	24	20	13	16	22

*1 ノイゲンEA120 第一工業製薬株式会社製

*2 エパン420 第一工業製薬株式会社製

*3 アデカソールCO 旭電化工業株式会社製

*4 ベレックスNBL 花王株式会社製

*5 ノイゲンEA50 第一工業製薬株式会社製

【0072】評価内容と評価方法

水現像速度の評価

感光性樹脂版材を日本電子精機(株)製JW-A2-PD型現像機を用い、表1に示す各水系現像液中で、40℃でナイロンブラシによるブラッシングを行い、感光性樹脂層が消滅するまでに要する時間を測定し、溶出速度を計算した。

【0073】画像品質の評価

画像品質は、網点再現性、最小細線残存性、白抜き深度、網点深度を非接触深度測定機(ユニオン光学(株))、微小2次元測定機(ユーノテック(株))を用いて評価した。

・網点再現性

ネガフィルムの85線3%の網点に対する版への再現性を評価した。その判断基準を下記に示す。

A: 85線 3%の網点が忠実に100%再現する。

B: 85線 3%の網点ドットの一部が摩耗あるいはチッピングしている。

C: 85線 3%の網点ドットの50%以上が残存していない。

・最小細線残存性

ネガフィルムの凸線幅、0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.02 mm中、ヨレ、カケがなく忠実に再現している最小凸線幅を評価した。

・白抜き深度

ドット径が750 μ、250 μの深度を5点測定しその平均値を示した。

・網点深度

85線 65%の網点ドットの深度を5点測定しその平均値を示した。

・電気伝導度

東亜電波工業(株)製のCM-11Pを用い、各水系現像液の電気伝導度を測定した。

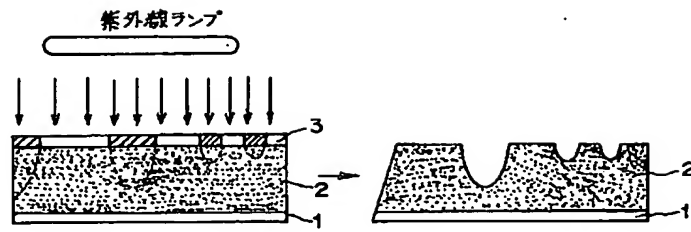
【図面の簡単な説明】

【図1】 特公平5-6178号公報の現像方法を示す概略図。

【符号の説明】

1・・・基材、2・・・感光性樹脂層、3・・・ネガフィルム。

【図1】



フロントページの続き(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 F 7/033

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 F 7/033